

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-27064

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/708		Z 9546-4H		
C 0 9 D 7/12	P S L			
11/00	P T G			
G 0 3 F 7/004	5 0 1			

H 0 1 L 21/ 30 5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-165601

(22) 出願日 平成6年(1994)7月18日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 谷山 英二

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 中村 晃子

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72) 発明者 金清 隆純

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三

菱油化株式会社機能化学品本部内

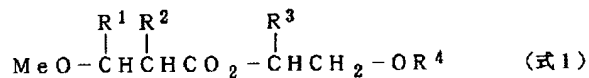
(74) 代理人 弁理士 山本 隆也

(54) 【発明の名称】 新規プロピオン酸エステル類およびその利用

(57) 【要約】

*ロピオン酸エステル類

【構成】 下記一般式(1)で表される3-メトキシブ* 【化1】



と該化合物を有効成分とする溶剤

ステル類は中ないし高沸点の溶剤として有用である

【効果】 本発明の新規な3-メトキシブプロピオン酸エ

1

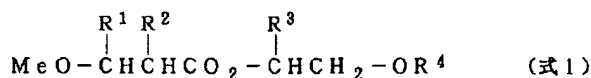
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で表される3-メトキシブ*

*ロピオン酸エステル類

【化1】



(但し式中、R¹、R²はそれぞれ水素原子またはメチル基を、R³はメチル基またはエチル基を、R⁴は炭素数1～4の直鎖または分枝のアルキル基を示す)

【請求項2】 一般式(1)で表される3-メトキシブ
ロピオン酸エステル類を有効成分とする溶剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な3-メトキシブ
ロピオン酸エステルに関する。詳しくは精密電子分野に於
ける、例えばレジスト用樹脂の溶剤及び剥離剤等の化工
用溶剤、または、塗料、インキ分野等での遅乾性溶剤と
して有用な、中ないし高沸点の溶剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、上記産業分野では中ないし高沸点
の溶剤の一つとして、例えばエチレングリコールモノブ
チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエ
チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ
チルエーテルアセテート、等のエチレングリコール、ジ
エチレングリコールを基本骨格とする溶剤が多用されて
きた。しかしながら、これらのエチレングリコール、ジ
エチレングリコールのエーテルを骨格とする化合物に関
しては、近年になり長期毒性が見出され、その使用が制
限、または停止されつつある現状にある。

※【0003】かかる状況下、代替溶剤の開発が切望さ
れ、各種の化合物が提案されている。代替溶剤として
は、乳酸エステル系(日経マテリアル、93.12)、
3-メトキシブロピオン酸メチル、3-エトキシブロピ
オン酸エチル、3-ブトキシブロピオン酸ブチル等のア
ルコキシブロピオン酸エステル系(特開平4-4252
3、特開平3-284651号公報)または、それらの
混合物等が提案されているが、沸点、溶解力、蒸発速度
等の各種物性にいまだ満足すべき性能が見出されてい
ない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を
解決した新規な3-メトキシブロピオン酸エステル類を
提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決
した、下記一般式(1)で表される新規な3-メトキシ
ブロピオン酸エステル類を提供するものであり、中ない
し高沸点溶剤として180～280℃の沸点範囲を有
し、工業的にも容易に入手できる原料より容易に製造し
得る溶剤を提供しようとするものである。

【0006】

【化2】



【0007】本発明の化合物は、一般式(1)で表さ
れ、R¹、R²はそれぞれ水素原子またはメチル基を、R³
はメチル基またはエチル基を示し、R⁴はメチル基、エ
チル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル
基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数1～4の直
鎖または分枝のアルキル基を示す。

【0008】化合物の具体例としては、

3-メトキシブロピオン酸 1-メチル-2-メトキシ
エチルエステル

3-メトキシブロピオン酸 1-メチル-2-エトキシ
エチルエステル

3-メトキシブロピオン酸 1-(メトキシメチル)ブ
ロピルエステル

3-メトキシ-2-メチルブロピオン酸 1-メチル-
2-メトキシエチルエステル

3-メトキシブロピオン酸 1-メチル-2-(n-ブ
ロポキシ)エチルエステル

3-メトキシ-3-メチルブロピオン酸 1-メチル-
2-メトキシエチルエステル

3-メトキシブロピオン酸 1-メチル-2-n-ブト
キシエチルエステル

3-メトキシ-2-メチルブロピオン酸 1-メチル-
2-イソプロポキシエチルエステル

3-メトキシブロピオン酸 1-メチル-2-s-ブト
キシエチルエステル

3-メトキシ-2-メチルブロピオン酸 1-メチル-
2-メトキシエチルエステル

3-メトキシ-2, 3-ジメチルブロピオン酸 1-メ
チル-2-メトキシエチルエステル等を挙げることがで
きる。

【0009】これらの化合物を製造するに当たり、一般
式(2)で表される3-メトキシブロピオン酸類

【0010】

【化3】



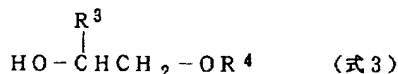
(但し式中R¹、R²は前記一般式(1)と同じ)

3

【0011】と、一般式(3)で表される1-アルキル-2-アルコキシエチルアルコール類

【0012】

【化4】



(但し式中R³、R⁴は前記一般式(1)と同じ)

【0013】を、有機合成的に知られている手法、具体的には硫酸、塩酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸の酸触媒を用いる脱水エステル化反応を用いることができる。具体的には、これらの酸触媒を一般式(2)で表される3-メトキシプロピオン酸類に対し0.001~1倍モル、好ましくは0.01~0.3倍モル用いる。一般式(3)で表される1-アルキル-2-アルコキシエチルアルコール類は一般式(2)で表される3-メトキシプロピオン酸類に対し0.1~10倍モル、好ましくは1~5倍モルを用い、無溶媒、または溶媒中で反応させるものである。使用する溶媒は反応に不活性なものであれば何でもよいが、例えばヘキサン、トルエン等の炭化水素、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が使用される。また、一般式(3)で表されるアルコール自身が溶媒を兼ねことも可能である。反応温度は室温から200℃、好ましくは60~150℃であり、反応で副生する水を共沸留去することにより反応系外に除去するのが好ましい。

【0014】また、カルボジイミド等の脱水縮合剤を用いて反応を行うことも可能である。また、一般式(2)で表される3-メトキシプロピオン酸類を酸塩化物等の酸ハロゲン化物に変え、塩基の存在または非存在下、一般式(3)で表されるアルコールと反応させる方法も可能である。

【0015】また、異なる製造法として、例えば一般式(4)で表される3-メトキシプロピオン酸メチルエステル類

【0016】

【化5】



(但し式中R¹、R²は前記一般式(1)と同じ)

【0017】と、前記一般式(3)で表される1-アルキル-2-アルコキシエチルアルコール類を、エステル交換反応等により合成することができる。具体的には硫酸、塩酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸あるいはチタンテトラアルコキシド、ジアルキルスズ

4

オキシド等のルイス酸触媒を用いて反応を行うことができる。これらの酸触媒を一般式(4)で表される3-メトキシプロピオン酸メチルエステル類に対し0.0001~1倍モル、好ましくは0.002~0.3倍モル、一般式(3)で表される1-アルキル-2-アルコキシエチルアルコール類を一般式(4)で表される3-メトキシプロピオン酸メチルエステル類に対し0.5~20倍モル好ましくは1~10倍モルを用い、無溶媒、または溶媒中で反応させる。使用する溶媒、反応温度等は前記エステル化反応と同様であり、また、反応は平衡反応であるから、副生するメタノールを蒸留留去等の手段で系外に除去することにより転化率を向上させることができる。

【0018】反応終了後の溶液から、用いた反応溶媒および/または過剰の一般式(3)で表される1-アルキル-2-アルコキシエチルアルコールを留去した後、常圧または減圧下で精製蒸留を行うことにより目的物を得ることができる。このようにして得られた3-メトキシプロピオン酸エステル類は単独または2種類以上を組み合わせ、溶剤として用いることができ、それにより溶解度や蒸発速度の制御が可能になる。併用溶剤は特に限定されないが、例えば、N-メチルピロリドン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸ブチル、プロピオン酸1-メチル-2-メトキシエチルエステル等を挙げることができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例1

3-メトキシプロピオン酸メチルエステル118g(1.0モル)と、チタンテトライソプロポキシド8.5g(0.03モル)を1-メトキシ-2-プロパノール540g(6.0モル)に溶解し、加熱還流した。反応中、生成するメタノールを1-メトキシ-2-プロパノールと共に少量ずつ留去した。22時間後、反応を終了させそのまま1-メトキシ-2-プロパノールを留去した後、減圧蒸留したところ、沸点116度/32mmHgの成分として3-メトキシプロピオン酸1-メチル-2-メトキシエチルエステル162g(3-メトキシプロピオン酸メチルエステルより収率92%)を得た。得られた3-メトキシプロピオン酸1-メチル-2-メトキシエチルエステルの屈折率及びプロトンNMRスペクトルを示す。

【0020】n_D25 1.4159

¹H-NMR(CDC13) δ ppm; 1.24(3H, d), 2.59(2H, t), 3.35(3H, s), 3.37(3H, s), 3.36~3.49(2H, m), 3.66(2H, t), 5.03~5.18(1H, m)

(4)

特開平8-27064

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所